



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08239510 A**(43) Date of publication of application: **17.09.96**

(51) Int. Cl.

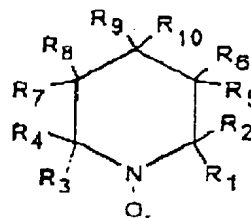
C08K 5/16**C08L 23/00****C08L 25/00****C08L 33/00**(21) Application number: **08020187**(22) Date of filing: **06.02.96**(30) Priority: **07.02.95 FR 95 9501380**
13.06.95 FR 95 9506967(71) Applicant: **ELF ATOCHEM SA**(72) Inventor: **NICOL PASCAL**
PLECHOT MURIEL(54) **STABILIZATION OF POLYMER WITH STABLE
FREE RADICAL**in the case of P_4 , at 160-300°C.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the degradation of a polymer by a mechanism wherein oxygen does not participate [e. g. the degradation in mol. wt. (distribution), processibility, mechanical properties, etc., or generation of a toxic monomer due to depolymn. or crosslinking caused by heating] by using a stable free radical.

SOLUTION: The degradation of a polymer (P_0) [e.g. polybutadiene (P_1), a vinylarom. polymer (P_2), an olefin polymer (P_3) or a (meth)acrylic polymer (P_4)] by a mechanism wherein oxygen does not participate is inhibited by using a stable free radical (R_a) such as a stable free radical contg. an =N-O.group [e.g. a free radical of the formula (wherein R_1 to R_4 are each halogen, a hydrocarbon group, an ester group or the like; and R_5 to R_{10} are each H, OH, carboxyl, sulfo, R_1 or the like)]. Pref., R_a is used in an amt. of 0.05-0.5 wt. % of the sum of R_a and P_0 , and under a pressure of lower than 100 bar. In the case of P_1 , R_a is used at 80-150°C; in the case of P_2 and P_3 , at 180-300 °C; and



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239510

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/16	K A X		C 0 8 K 5/16	K A X
C 0 8 L 23/00	K E U		C 0 8 L 23/00	K E U
25/00	K F Z		25/00	K F Z
33/00			33/00	

審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-20187	(71)出願人	594048769 エルフ アトケム エス. エイ. フランス国 オーードーセヌ, ピュト ー, ラ デファンス 10, クール ミシュ レ 4 アンド 8
(22)出願日	平成8年(1996)2月6日	(72)発明者	バスカル ニコル フランス国 64000 ポー, アベニュー ド 18エム アール. アイ. 45番地
(31)優先権主張番号	9 5 0 1 3 8 0	(72)発明者	ミュリエル, プレショ フランス国 64300 オルセ, カルティ エ カステタルベ, シェミン ガルベ (番地なし)
(32)優先日	1995年2月7日	(74)代理人	弁理士 平木 祐輔 (外2名)
(33)優先権主張国	フランス (F R)		
(31)優先権主張番号	9 5 0 6 9 6 7		
(32)優先日	1995年6月13日		
(33)優先権主張国	フランス (F R)		

(54)【発明の名称】 安定フリーラジカルによるポリマーの安定化

(57)【要約】

【課題】 ポリマーの安定化方法を提供する。

【解決手段】 安定フリーラジカルによるポリマーの安定化。特に、酸素が関与しないメカニズムによりポリマーの劣化を阻害するための安定フリーラジカルの使用。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素が関与しないメカニズムによるポリマーの劣化を阻害するための安定フリーラジカルの使用。

【請求項 2】 酸素の不存在下で行われることを特徴とする、請求項 1 記載の使用。

【請求項 3】 光の不存在下で行われることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の使用。

【請求項 4】 メカニズムが解重合であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 5】 メカニズムが架橋であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 6】 ポリマーがポリジエンから選ばれることを特徴とする、請求項 1～3 及び 5 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 7】 ポリマーがポリブタジエンであることを特徴とする、請求項 6 記載の使用。

【請求項 8】 80～150℃で行われることを特徴とする、請求項 6 又は 7 記載の使用。

【請求項 9】 安定フリーラジカルを含む混合物が炭素-炭素二重結合を含むポリマーを含まないことを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 10】 ポリマーがビニル芳香族ポリマーから選ばれることを特徴とする、請求項 1～4 及び 9 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 11】 ポリマーがオレフィン系ポリマーから選ばれることを特徴とする、請求項 1～4 及び 9 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 12】 180～300℃で行われることを特徴とする、請求項 10 又は 11 記載の使用。

【請求項 13】 ポリマーがアクリル系又はメタクリル系ポリマーから選ばれることを特徴とする、請求項 1～4 及び 9 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 14】 160～300℃で行われることを特徴とする、請求項 13 記載の使用。

【請求項 15】 安定フリーラジカルを含む混合物がポリ（フェニレンエーテル）を含まないことを特徴とする、請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 16】 安定フリーラジカルが=N-O・基を含むことを特徴とする、請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 17】 安定フリーラジカルが炭素-炭素二重結合を含まないことを特徴とする、請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 18】 安定フリーラジカルが、それが混合物中の化学種上にグラフト化され得る不飽和結合を含まないことを特徴とする、請求項 17 記載の使用。

【請求項 19】 安定フリーラジカルが、安定化されるポリマーの重量と該安定フリーラジカルの重量の合計に対して、0.05～0.5重量%の割合で存在すること

を特徴とする、請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 20】 100バール未満の圧力で行われることを特徴とする、請求項 1～19 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 21】 重合段階により製造されたポリマーを含む組成物又は材料又は構成材料の開発方法であって、酸素の不存在下で180～300℃に加熱する段階を含む開発方法において、安定フリーラジカルを、該安定フリーラジカルが遅くとも該加熱段階のあいだ該ポリマーとの混合物として存在するように導入することを特徴とする方法。

【請求項 22】 加熱段階が光の不存在下で行われることを特徴とする、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】 安定フリーラジカルを加熱段階のあいだに含む混合物が、炭素-炭素二重結合を含むポリマーを含まないことを特徴とする、請求項 21 又は 22 記載の方法。

【請求項 24】 安定フリーラジカルを加熱段階のあいだに含む混合物が、ポリ（フェニレンエーテル）を含まないことを特徴とする、請求項 21～23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】 ポリマーがビニル芳香族ポリマーから選ばれることを特徴とする、請求項 21～24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】 ポリマーがオレフィン系ポリマーから選ばれることを特徴とする、請求項 21～24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】 ポリマーがアクリル系又はメタクリル系ポリマーから選ばれることを特徴とする、請求項 21～24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】 重合によるポリマーの製造後に安定フリーラジカルを添加することを特徴とする、請求項 21～27 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】 加熱段階が200～300℃で行われることを特徴とする、請求項 21～28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】 加熱段階が220～300℃で行われることを特徴とする、請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】 加熱段階が100バール未満の圧力で行われることを特徴とする、請求項 21～30 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 32】 ポリマー上に化学種をグラフト化する方法であって、安定フリーラジカル、該ポリマー及びグラフト化すべき該化学種の混合物を作る段階を含む方法。

【請求項 33】 ポリマーがアルコキシアミン基を含まないことを特徴とする、請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】 混合物を80～200℃で加熱することを特徴とする、請求項 32 又は 33 記載の方法。

【請求項35】 混合物が溶媒を含まないことを特徴とする、請求項32～34のいずれか1項に記載の方法。

【請求項36】 安定フリーラジカルが =N-O- 基を含むことを特徴とする、請求項21～35のいずれか1項に記載の方法。

【請求項37】 安定フリーラジカルが炭素-炭素二重結合を含まないことを特徴とする、請求項21～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項38】 安定フリーラジカルが、それが混合物中の化学種上にグラフト化され得る不飽和結合を含まないことを特徴とする、請求項37記載の方法。

【請求項39】 安定フリーラジカルが、安定化されるポリマーの重量と該安定フリーラジカルの重量の合計に対して、0.05～0.5重量%の割合で存在することを特徴とする、請求項21～38のいずれか1項に記載の方法。

【請求項40】 フリーラジカル開始剤を混合物に添加することを特徴とする、請求項21～39のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安定フリーラジカルによるポリマーの安定化に関し、特に、酸素が関与しないメカニズムによるポリマーの劣化を阻害するための安定フリーラジカルの使用に関する。この使用は、ポリマーが酸素及び／又は光の存在下にある場合でも、不存在下にある場合でも行うことができる。

【0002】

【従来の技術】米国特許第5,322,912号は、安定フリーラジカルをスチレンと100～160℃で混合することにより最終的に合成されるポリスチレンの分子量及び分子量の分布を小さくできることを教示している。"Journal of Applied Chemistry of the USSR, vol. 52, No.9, pp.1948-1951(10 March 1980)"に公表された論文は、ビペリジジオキシラジカルが高耐衝撃性ポリスチレン中に含有されるポリブタジエンの酸化を60～160℃で阻害できることを教示している。本発明者らは、今回、安定フリーラジカルを用いて、その環境に酸素及び／又は光が存在するか存在しないかに依らないで、ポリマーの分子量を安定化することができることを発見した。

【0003】ポリマーの加熱は、例えば、その架橋又はその解重合の如き、その構造の変性をもたらす得る。これら反応は、ポリマーの構造及び分子量を制御するのが困難である有害な変化又は変性をもたらして一定の特性を損ない得るので、望ましくないものとみなすことがで

きる。これら反応は、酸素も光も関与しないメカニズムにより起こり得る。例えば、ポリマー鎖上に化学種をグラフト化するために該ポリマーを加熱するのが望ましいときには、ポリマーの架橋を避けるのが望ましいといえる。ポリマーを芳香族溶媒（エチルベンゼン、トルエン等）又は脂肪族若しくは脂環式炭化水素（ヘキサン、シクロヘキサン等）の如き有機溶媒中に溶かすのがより難しいときには、そのポリマーはより多く架橋しているようである。

【0004】例えば、材料又は構成材料を製造するためには、ポリマーを加熱しながら加工しなければならないときには、ポリマーの解重合を避けるのが望ましいといえる。実際に、解重合は最終材料の特性を変性しかねない。更に、解重合により生ずるモノマーは有毒であり得、例えば、その材料が食品工業用である場合には、非常に厄介なものとなり得る。モノマーの中には、それから誘導されるポリマーが毒性がないのに反して、非常に有毒である場合がある。例えば、スチレンは、ポリスチレンが毒性がないのに反して有毒である。他の例では、塩化ビニルモノマーは、ポリ塩化ビニルが毒性がないのに反して有毒である。

【0005】

【課題を解決するための手段】ポリマーを含む組成物中での安定フリーラジカルの存在は、上に挙げた問題の解決及びこのポリマーの熱の作用での解重合及び架橋の制限を可能にする。この問題の性質、換言すると、架橋及び／又は解重合の性質は、そのポリマーの性質及びそれを曝そうとする温度に依存する。もちろん、本発明の脈絡の範囲内では、ポリマーという用語はコポリマーを包含する。ポリマーは、炭素-炭素二重結合を含まなくてもよい。本発明の脈絡の範囲内では、安定フリーラジカルを含む混合物は、炭素-炭素二重結合を含むポリマーを含まなくてもよい。安定化されるポリマーは、ポリ（フェニレンエーテル）でなくてもよい。従って、安定フリーラジカルを含む混合物はそのような樹脂を含まなくてもよい。米国特許第4,123,418号（その内容は参照によりここに含まれるものとする）の組成物中の成分（b）として挙げられているもののうちの1つの如き補助安定剤が安定フリーラジカルと共に存在する必要はない。本発明による使用は、あらゆる圧力で、例えば、100バル未満の圧力で行うことができる。この問題の性質及びこの問題が発生する温度範囲をポリマーの性質に従って以下の表に完全ではないが列挙する。

【0006】

【表1】

表 1

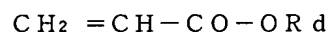
ポリマー	問 題	温度範囲
------	-----	------

5		6
ビニル芳香族	解重合	180~300℃
ポリオレフィン	解重合及び架橋	180~300℃
ポリジエン	架橋	80~150℃
アクリル系	解重合	160~300℃
メタクリル系	解重合	160~300℃

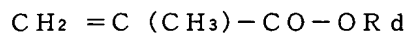
【0007】ビニル芳香族ポリマーは、少なくとも1種のビニル芳香族モノマーの重合又は共重合から生じるポリマー又はコポリマーを意味するものと了解される。ビニル芳香族モノマーは、スチレン； α -メチルスチレンの如きビニル基上でアルキル基により置換されたスチレン；又は o -ビニルトルエン、 p -ビニルトルエン、 o -エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン；例えば、2, 4-ジクロロスチレンの如き環上でハロゲンにより置換されたスチレン；及びビニルアントラセンを意味するものと了解される。このビニル芳香族ポリマーは、少なくとも1種のビニル芳香族モノマーと、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アルキル基が1~4の炭素原子を含有するアルキルエステル、アルキル基が1~4の炭素原子を含有するN-アルキルマレイミド、又はN-フェニルマレイミドから選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合から生成するコポリマーであってもよい。

【0008】ポリオレフィンは、少なくとも1種のオレフィンの重合又は共重合から生じるポリマー又はコポリマーを意味するものと了解される。オレフィンは、2~20の炭素原子を含有するオレフィン、特にこのグループの α -オレフィンを意味するものと了解される。オレフィンとして、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-テトラデセン又はそれらの混合物を挙げることができる。ポリオレフィンは、少なくとも1種のオレフィンと、酢酸ビニル又はプロピオン酸ビニルの如きビニルエステル、アクリル酸、又はアクリル酸メチル若しくはメタクリル酸メチルの如きアクリル酸エステル又はアルキルアクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合から生成するコポリマーであってもよい。

【0009】ポリジエンは、少なくとも1種のジエン、特に共役ジエンの重合又は共重合から生じるポリマー又はコポリマーを意味するものと了解される。共役ジエンは、好ましくは、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン又はビペリレンの如き4~8の炭素原子を含む共役ジエンを意味するものと了解される。アクリル系及びメタクリル系ポリマーは、少なくとも1種の式



で表されるアクリル系モノマー、若しくは少なくとも1種の式



〔式中、Rdは、直鎖状又は分枝状でしかも1級、2級又は3級であるC₁~C₁₈アルキル基、C₅~C₁₈シクロアルキル基、(C₁~C₁₈)アルコキシ(C₁~C₁₈)アルキル基、(C₁~C₁₈)アルキルチオ(C₁~C₁₈)アルキル基、アリール基及びアリールアルキル基から選ばれ、これら基は任意に少なくとも1のハロゲン原子及び/又は少なくとも1の保護されたヒドロキシル基により置換されており、上記アルキル基は直鎖状又は分枝状である。〕で表されるメタクリル系モノマーの重合又は共重合から生じるポリマー又はコポリマーをそれぞれ意味するものと了解される。また、この(メタ)アクリル系モノマーは、(メタ)アクリル酸のグリシジル、ノルボルニル又はイソボルニルエステルであっても、モノ及びジ(C₁~C₁₈)アルキル(メタ)アクリルアミドであってもよい。

【0010】有用なメタクリル酸エステルの例として、メタクリル酸のメチル、エチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -アミル、 i -アミル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、 i -オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、ステアリル、フェニル、ベンジル、 β -ヒドロキシエチル、イソボルニル、ヒドロキシプロピル及びヒドロキシブチルエステルを挙げることができる。好ましいメタクリル系モノマーは、メタクリル酸メチルである。上の式のアクリル酸エステルの例として、アクリル酸のメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、ノニル、イソデシル、ラウリル、オクタデシル、シクロヘキシル、フェニル、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル及びエトキシエチルエステルを挙げることができる。

【0011】もちろん、本発明は、上に挙げたポリマーの混合物の如きポリマーの混合物にも関する。かくして、本発明は、ビニル芳香族ポリマーとポリジエンの如きゴムを含む組成物にも関する。かくして、本発明は、通常、ポリスチレンマトリックス及びゴム小塊(後者には通常はポリブタジエンが含まれる)を含む高耐衝撃性ポリスチレンに関する。そのような組成物では、安定フリーラジカルは、ポリスチレン相の解重合及びポリブタジエン相の架橋の両方に対して作用する安定剤として働く。

【0012】1つの側面においては、本発明は、重合又は共重合段階により製造されたポリマーを含む組成物又は材料の開発方法であって、酸素の不存在下で及び任意に光の不存在下で加熱する段階を含む方法に関する。この方法は、本発明の意義の範囲内の使用であってもよく、安定フリーラジカルを、該安定フリーラジカルが遅くとも該加熱段階のあいだ該ポリマーとの混合物として存在するように導入することを特徴とする。この加熱段階は、ポリマーを安定化することが望まれるあらゆる温度で行うことができる。非常に特定のには、本発明は、加熱段階が180～300℃、実に200～300℃、そして実に220～300℃で行われるそうした方法に関する。

【0013】本発明は、ポリマーを含む組成物の開発の最後に、重合又は共重合中に用いた存在し得る溶媒及び重合又は共重合中に反応しなかった存在し得るモノマーの如き揮発種を除去するために、製造者が前記組成物を減圧下で熱脱蔵に付するときに有益であり得る。この脱蔵段階は、結晶ポリスチレン又は高耐衝撃性ポリスチレンの如き少なくとも1種のビニル芳香族モノマーを含む組成物の工業的製造方法において用いられる。これらポリマーについては、この段階は一般に180～300℃で行われる。

【0014】安定フリーラジカルは、ポリマーをもたさなければならぬ重合又は共重合の前又は間にその重合又は共重合混合物中に導入することができる。実に、このように安定フリーラジカルを導入することによって、その安定フリーラジカルは、そのポリマー又はコポリマーとの混合物として存在し、かくしてそのポリマーを含む組成物がその合成後に付されなければならない加熱段階中に存在するのである。安定フリーラジカルが重合又は共重合を起こし得るといふあり得る障害を避けることが望ましい場合には、安定フリーラジカルを重合又は共重合の後であって加熱段階の前又は遅くとも加熱段階の間に導入してもよい。安定フリーラジカルを、安定化されるポリマーを含む混合物中に、該混合物がラジカルを含まない温度で導入してもよい。

【0015】本発明は、材料の開発の脈絡の範囲内でポリマーを含む組成物を加工することが望まれるときにも有益であり得る。意図される加工は、押出成形、射出成形、金型成形であっても、又は吹込成形（フィルム製造）であってもよい。これら操作は、一般にポリマーの溶融温度を上回る温度でそして一般に酸素の不存在下で行われる。表1に挙げたポリマーの場合では、この加工は、80～150℃で加工するのが好ましいポリジエンを除いて、一般に180～300℃で行われる。他の側面では、本発明は、加熱段階の間に、ポリマー上に化学種をグラフト化することが望まれるときにも有益であり得る。実際、ポリマー上へのグラフト化の反応は一般にこのポリマーの加熱を要するので、ポリマー鎖はその熱

の作用で架橋又は解重合し得る。

【0016】この加熱段階の間の安定フリーラジカルの存在は、ポリマー鎖を安定化すると共に、そのグラフト化が起こるのを可能にする。更に、安定フリーラジカルの存在は、より均一な長さを示す分枝を生成するのを可能にする。安定フリーラジカルの存在下でのポリマー上へのグラフト化の反応は、安定フリーラジカルを遅くともグラフト化の間に添加することを除いて、ポリマー上への化学種のグラフト化の通常の下で行うことができる。かくして、本発明は、ポリマー上に化学種をグラフト化する方法であって、安定フリーラジカル、該ポリマー及びグラフト化すべき該化学種の混合物を調製する段階を含む方法にも関する。このグラフト化方法は、本発明の意義の範囲内の使用であってもよい。混合前にポリマーがアルコキシアミン基を含む必要はない。フリーラジカル開始剤をこの混合物中に添加してもよい。フリーラジカル開始剤は、過酸化ジベンゾイル、ペルオキシ安息香酸 tert-ブチル又は1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサンの如き有機ペルオキシド及びヒドロペルオキシド、又はアゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ化合物から選ぶことができる。このフリーラジカル開始剤は、グラフト化混合物中に、グラフト化される化学種の量、フリーラジカル開始剤の量及びポリマーの量の合計に対して、1000～10,000 ppmの割合で存在することができる。フリーラジカル開始剤の存在は好ましいが必須ではない。この混合物は、一般に80～200℃で加熱される。この混合物は溶媒を含まなくてもよい。

【0017】本発明は、ポリマー上へのグラフト化反応を、その主鎖のレベルでのポリマーの劣化を避けつつ、溶媒の不存在下で行うことを可能にし、そしてこのポリマーの加工段階の間に行うことさえ可能にする。表1に示した全てのポリマーは、グラフト化反応により影響を受け得る。ポリマー上にグラフト化するのに用いられる化学種は、少なくとも1の炭素-炭素二重結合を含む化合物から選ぶことができる。これら化合物は、更に、カルボニル

【化1】



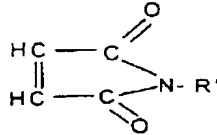
及び／又はヒドロキシル-OH及び／又はエポキシ及び／又はアミノ及び／又はアルコキシシリル基を含むことができる。従って、それは、既に定義したビニル芳香族モノマー；既に定義した（メタ）アクリル系モノマー；アクリロニトリル；酢酸ビニル又はプロピオン酸ビニルの如きビニルエステル；無水マレイン酸；置換されていないマレイミドモノマー；又はN-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-シクロヘキ

9

シルマレイミド、N-ベンジルマレイミド及びN-フェニルマレイミド又はN-シクロヘキシルマレイミドの如き下式

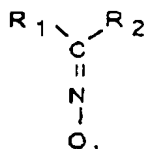
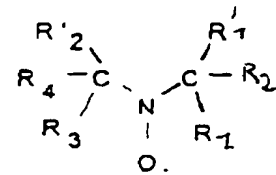
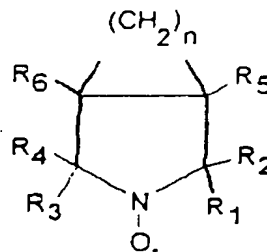
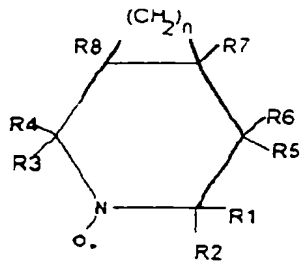
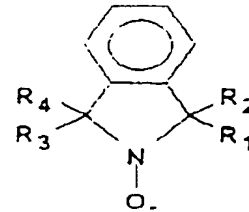
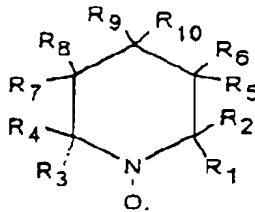
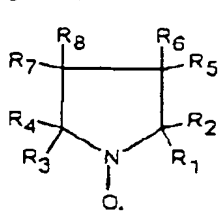
【0018】

【化2】



【0019】〔式中、R' は、1～12の炭素原子を有するアルキル、アリールアルキル、アリール又はアルキルアリール基である。〕のN-置換マレイミドモノマーであってもよい。ポリマー上へのグラフト化に用いられる化学種は、メルカプト酢酸(HOOC-CH₂-SH)、メルカプトプロピオン酸(HOOC-CH₂-CH₂-SH)又はジチオジプロピオン酸(HOOC-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-COOH)のようなチオカルボン酸の如きスルフィド及びジスルフィドから選ぶこともできる。

【0020】安定フリーラジカルを、ペルオキシド、ヒ*



【0022】〔式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R'₁及びR'₂は、同一でも異なってもよく、塩素、臭素又はヨウ素の如きハロゲン原子；アルキル又はフェニル基の如き飽和又は不飽和の直鎖状、分枝状又は環状の炭化水素基；又はエステル基-COOR又はアルコキシ基-OR；又はリン酸エステル基-PO(OR)₂；又は、例

10

*ドロペルオキシド及びアゾ系開始剤の如き通常の重合開始剤から生ずるフリーラジカルのような寿命の短い

(2, 3ミリ秒)フリーラジカルと混同してはならない。重合開始剤であるフリーラジカルは、重合を加速する傾向を有している。対照的に、安定フリーラジカルは、一般に、重合を減速する傾向を有している。一般に、フリーラジカルが重合開始剤ではないなら及び本発明の使用条件下で該ラジカル平均寿命が少なくとも5分間であるなら、それは本発明の意義の範囲内で安定であるといえることができる。この平均寿命の間、安定フリーラジカル分子は、ラジカル状態とポリマー鎖に共有結合により結合した基の状態の間を連続的に行ったり来たりする。もちろん、安定フリーラジカルは、その全使用期間のあいだ中、本発明の脈絡の範囲内で良好な安定性を示すことが好ましい。一般に、安定フリーラジカルは、室温でラジカル状態で単離することができる。安定フリーラジカルファミリーには、ラジカル重合開始剤として作用する化合物、つまり下記式

【0021】

【化3】

20

えば、ポリメタクリル酸メチル鎖、ポリブタジエン鎖、ポリエチレン又はポリプロピレン鎖の如き、好ましくはポリスチレン鎖であるポリオレフィン鎖であってもよいポリマー鎖を表し、そしてR₅、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、同一でも異なってもよく、R₁、R₂、R₃、R₄、R'₁及びR'₂について示した基と同じ

ファミリーの基から選ぶことができ、そして更に水素原子、ヒドロキシル基-OH又は-COOH若しくは-P(O)(OH)₂若しくは-SO₃Hの如き酸基を表すことができる。)により表されるラジカルの如き、安定ニトロキシドラジカル、即ち=N-O・基を含む化合物が含まれる。

【0023】この安定フリーラジカルは、炭素-炭素二重結合の如き不飽和結合を含まなくてもよい。というのは、それがそのような不飽和結合を介して媒質の化学種に結合するようになる必要はないからである。特に、この安定フリーラジカルは、商品名 Proxyl[®] で販売されている 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ又は一般的に商品名 Tempo[®] で販売されている 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシであってもよい。この安定フリーラジカルは、好ましくは、安定化されるポリマーを含む混合物中に、安定化されるポリマーの重量とその安定フリーラジカルの重量の合計に対して、0.05~0.5重量%の割合で存在する。

【0024】

【実施例】

実施例 1 (比較例)

Elf Atochem S.A. 社により販売され、顆粒の形態にある、160ppmのスチレンを含有する商標 Lacqrene 1340の結晶ポリスチレン50gを、商標 Rheomix600で Haake社により販売されている20回転/分で回転する51cm³の容量を有する円筒形ローターを備えた120cm³混合容器内に、その容器を窒素雰囲気下で250℃にした後に導入した。ポリマーは溶融し、それ自体2分間で250℃の温度になった。この2分後の時点がこの試験の開始時点(時間ゼロ)とした。次いで、ポリマー中のスチレン含量を分析するために、この溶融ポリマーを一定時間毎に抜き取った。抜き取った各サンプルをその軟化温度(約100℃)以下に速やかに冷却してから、室温に戻した後、スチレンをガスクロマトグラフ

ィーにより定量した。これを行うために、サンプルをまず最初にジクロロメタンに溶かしてから、ポリマーをメタノールで沈殿させ、そしてジクロロメタンの溶液中に残っているスチレンを、プロピルベンゼンを内部標準として用いてガスクロマトグラフィーにより定量した。ポリスチレンの解重合によるスチレン含量の経時的増加を表2に示した。

【0025】実施例 2

“時間ゼロ”において0.05gの2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(Tempo)を導入した、即ち、ポリスチレン+Tempoの重量に対して約0.1%のTempoを導入した以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に纏めた。

実施例 3

“時間ゼロ”において0.15gの2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(Tempo)を導入した、即ち、ポリスチレン+Tempoの重量に対して約0.3%のTempoを導入した以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に纏めた。

20 【0026】実施例 4 (比較例)

2100ppmのメタクリル酸メチル(MMA)を含有する商標 Altuglas (2773 グレード)のポリメタクリル酸メチル50gを仕込んだこと及びMMAを定量する操作が次の通りであった以外は、実施例1と同様の操作を行った。

MMA定量操作：各サンプルをアセトン中に溶かしてから、こうして得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析する。時間に対するMMA含量の増加を表3に示した。

30 実施例 5

“時間ゼロ”において0.15gのTempoを導入した以外は、実施例4と同様の操作を行った。結果を表3に纏めた。

【0027】

【表2】

13		14								
実施例 No.	Tempo 含 量 (重量%)	時間 (分)								
		0	10	15	20	30	40	50	60	
スチレン 含 量 (ppm)	1	0	160	270	449	477	548	693	730	758
	2	0.1	160	187	198	204	296	390		
	3	0.3	160	174	184		223	235	268	277

【0028】

【表3】

	実施例 No.	Tempo 含 量 (重量%)	時間 (分)			
			0	5	10	15
MMA 含 量 (ppm)	4	0	2100	2630	3900	5400
	5	0.3	2100	2150	2900	3600

【0029】実施例6 (比較例)

スチレンから生じた25重量%の単位を含有し147, 000の重量平均分子量を有する、1125gのエチルベンゼンを含有する溶液の形態にあるスチレン-ブタジエンジブロックコポリマー (商標 Europrene 1205) 281g、及び次いで17.9gのメルカプトプロピオン酸を、リボン攪拌機及び温度コントロールを備えた3リットル反応器内に窒素雰囲気下20℃で導入した。全混合物を2バールの窒素圧下で200回転/分で攪拌しながら92℃にした。次いで、トルエン中の過酸化ベンゾイルの10重量%溶液6gを添加してから、同じ溶液3gを1時間後に添加した。反応器をこの温度で更に3時間攪拌し続けてから冷却し、100℃で減圧蒸留することによりメルカプトプロピオン酸分枝を有するコポリマー (赤外により測定して2.8重量%の分枝) を回収した。このコポリマーは、トルエン及びシクロヘキサンに

不溶性であったので、架橋しているようであった。

【0030】実施例7

加熱前に0.44gのTempoを導入したこと及び加熱温度が125℃であったこと以外は、実施例6の通りと同様の操作を行った。回収したコポリマーは、メルカプトプロピオン酸から生じた2.4重量%の分枝を含有していた。それはトルエンに完全に可溶性であった。このことは、加熱温度が実施例6よりも高かったにも拘らず、このポリマーが架橋による劣化を殆ど受けていないことを示すものである。

実施例8

17.9gのメルカプトプロピオン酸を17.9gのメタクリル酸に置き換えた以外は、実施例7と同様の操作を行った。この最終コポリマーは、0.7重量%の分枝を含有しかつトルエンに可溶性であった。

【0031】実施例9

15

50 g のスチレン-ブタジエンジブロックコポリマー (Europrene 1205) を実施例 1 に記載した混合容器内に導入した。この容器は、窒素で不活性にして 150℃ に加熱してあったものである。混合速度は 32 回転/分であり、この値をグラフト化のあいだ維持した。次いで、0.07 g の Tempo、1.5 g のメルカプトプロピオン

16

酸及び 0.16 g の過酸化ベンゾイルを含有する調製物を導入した。全混合物を攪拌しながら 150℃ で 30 分間保持してから冷却した。かくして、0.45 重量% の分枝を含有するポリマーが得られた。これはエチルベンゼン、トルエン又はヘキサンに完全に可溶性であった。